

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B01J31/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J31/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-24234, A (Osamu KOBAYASHI), 27 January, 1998 (27.01.98) (Family: none)	1-8
A	JP, 9-262479, A (Kuraray Co., Ltd.), 07 October, 1997 (07.10.97) (Family: none)	1-8
A	JP, 11-244705, A (Japan Science & Technology Corp.), 14 September, 1999 (14.09.99) (Family: none)	1-8
A	JP, 10-230166, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December, 2000 (22.12.00)

Date of mailing of the international search report

16 January, 2001 (16.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36095 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 31/06 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 修
(KOBAYASHI, Shu) [JP/JP]; 〒101-0064 東京都千代
田区猿樂町1-6-6-702 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07386
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 23 日 (23.10.2000) (74) 代理人: 弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio); 〒
150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階
Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
特願平 11/327424 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
1999 年 11 月 17 日 (17.11.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本
町4丁目1番8号 Saitama (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER-SUPPORTED LEWIS ACID CATALYST

(54) 発明の名称: 高分子担持ルイス酸触媒

(57) Abstract: A novel polymer-supported Lewis acid catalyst which has high activity in reactions in an aqueous medium, can be easily recovered, and is highly reusable. The catalyst comprises a polymer film and Lewis acid groups represented by general formula (I) MX_n , wherein M represents a polyvalent element; X represents an anionic group, and n is an integer corresponding to the valence of M bonded to and supported on the film through SO_3 or SO_4 groups.

(57) 要約:

水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス酸触媒を提供するために、一般式 (I) ;



(I)

(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 SO_3 または SO_4 基を介して高分子膜に結合担持されている高分子担持ルイス酸触媒とする。

WO 01/36095 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

高分子担持ルイス酸触媒

技術分野

この出願の発明は、高分子担持ルイス酸触媒に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、有機溶媒を使用することなく、水媒体中でも高い反応活性を有し、しかも調製と回収がともに容易で再利用性にも優れた、新しい高分子担持ルイス酸触媒とこれを用いた有機合成反応方法に関するものである。

背景技術

従来より有害な有機溶媒を使用することなしに、水媒体中で有機合成を行うことが産業上の大きな課題になっている。

これまでに、有機溶媒を含有する水性媒体中において反応を行う様々な手法が提案されてはいるが、いずれの場合も実用的なものではない。その大きな要因の一つとして、水媒体中での反応においては、有機化合物が水に溶解しないことがあげられる。

そこで、このような問題に対処するものとして、発明者らは、たとえば、スカンジウム、トリス（ドデシルスルフェート）、あるいはスカンジウムトリス（ドデシルスルホネート）等からなるルイス酸－界面活性剤結合触媒を開発した（Kobayashi, S., Wakabayashi, T., Tetrahedron Lett. 1998, 39, 5389; Kobayashi, S., Chem. Lett. 1991, 2187; Kobayashi, S., Nagayama, S., Busujima, T., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8287）。

この触媒を用いることにより、有機化合物は水中ですみやかにコロイド的に分散し、有機溶媒を使用しなくとも、たとえばシリルエ

ノールエーテル類とアルデヒド類のアルドール縮合反応などが円滑に進行することが可能とされていた。

しかしながら、このような大きな改善が可能とされたものの、実際には、上記の触媒の場合には、水媒体中からの回収が必ずしも容易ではないため、反応生成物の回収、精製が困難であるという問題があった。

この出願の発明は、以上のとおりの課題を解決するためになされたものであり、発明者らによって提案された、水媒体中での有機合成反応を可能とするルイス酸触媒についての知見を踏まえ、水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス酸触媒を提供することを目的としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、一般式 (I)；



(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 SO_3 、または SO_4 基を介して高分子膜に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

また、この出願の発明は、第2には、上記ルイス酸触媒であって、一般式 (II)；



(Mは、多価金属元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示し、 R^0 は、 SO_3 、または SO_4 基を示

す)

で表わされるルイス酸結合基が、スペーサー分子鎖を介して高分子鎖に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒を提供し、第3には、スペーサー分子鎖が、炭化水素基である高分子担持ルイス酸触媒を、第4には、スペーサー分子鎖が、一般式 (III);



(Ph は、フェニル基を示し、m、l は、各々1以上の整数を示す)

で表わされる高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

そして、この出願の発明は、第5には、高分子鎖が、芳香族付加重合モノマーの付加重合体を主とするものである上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を提供し、第6には、多価元素(M)が、ランタノイド元素である上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

さらにこの出願の発明は、第7には、上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を用いる有機合成反応方法であって、反応を水または水性媒体中において行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供し、第8には、上記有機合成反応方法において、炭素-炭素結合の形成をともなうことを提供する。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明のルイス酸触媒においては、上記のとおり一般式 (I);



で表わされるルイス酸基を高分子鎖に結合しているが、この場合の

ルイス酸基を構成する多価元素（M）としては、従来よりルイス酸を構成するものとして知られているものをはじめ、各種のものであってよい。たとえば、Al、B、Ti、Zr、Sn、Zn、Ga、Bi、Sb、Si、Cd、V、Mo、W、Mn、Fe、Cu、Co、Pb、Ni、Ag、ランタノイド元素等の各種のものが例示される。なかでもこの発明においては、スカンジウム（Sc）、イットルビウム（Yb）、ランタン（La）等のランタノイド元素が好適なものとして挙げられる。

アニオン基（X）についても従来と同様のものをはじめとする各種であってよい。たとえばハロゲン原子、有機酸基等であり、有機酸基としては、たとえばトリフルオロメタンスルホネート（OTf）等のスルホン酸基やリン酸基等も含まれる。

この発明では、以上のようなルイス酸基は、SO₃（スルホン酸）基やSO₄（硫酸）基を介して高分子膜に結合され、担持されている。

この結合担持においては、高分子鎖の種類や分子構造において、SO₃あるいはSO₄基を介して直接的にルイス酸基が結合していてもよいし、あるいはスペーサー分子鎖を介してSO₃あるいはSO₄基が結合するようにしてもよい。すなわち、一般式（IV）として表わすと、



（R⁰はSO₃またはSO₄基であり、A₁は高分子鎖を示し、A₂はスペーサー分子鎖である）

となる。

そして、（A₂ - R⁰ - MX_n）の部分が、所望の数だけ高分子鎖に結合した状態として構成されてよいのである。このスペーサー分

子鎖は、触媒としての親水性の度合や製造あるいは触媒活性等の点を考慮して構成されてよい。

スペーサー分子鎖としては、代表的には炭化水素基を例示することができる。また、シクロアルキル基やアリール基を含むこともできる。そして、これらの炭化水素基は適宜な置換基を有していても良い。

より具体的には、このようなスペーサー分子鎖としては、一般式 (III) ;



で表わされるもの等として例示することができる。ここで、たとえば $m = 1 \sim 7$ 、 $l = 1 \sim 3$ であることが好ましい。

ルイス酸基が結合担持される高分子鎖は、各種のものであってよいが、製造、取扱い等の観点から、付加重合モノマーの付加重合体を主とするものが好適なものとして例示される。なかでも、芳香族付加重合モノマー、たとえばスチレン、 α -メチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

いずれの場合でも、この発明における高分子鎖は水もしくは水性媒体中において溶解することのない固体状物質である。

以上のとおりのこの発明の高分子担持ルイス酸触媒は、たとえば、高分子鎖、あるいはスペーサー分子鎖を有する高分子鎖物質に対して、ルイス酸基を、 SO_3 、 SO_4 基を介して結合反応させることにより製造することができる。この場合、あらかじめ SO_3 、 SO_4 基を高分子鎖物質に結合させ、ついでルイス酸基を SO_3 、 SO_4 基に結合させてもよいし、 SO_3 、 SO_4 基を持つルイス酸基を高分子鎖物質に結合反応させるようにしてもよい。もちろん、これに限定されるものではなく、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は

、各種の方法で、高分子鎖にルイス酸基が結合され、調製されるものであってよい。

そして、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は、ルイス酸による触媒作用として各種の有機合成反応に用いることができる。この際の特徴は、水媒体、つまり水のみを反応媒体として使用することができることである。もちろん、有機溶媒との混合による水性媒体、たとえばアルコール類やTHF、あるいはその他の親水性、ないしは極性溶媒との混合としての水性溶媒を使用してもよいが、この発明の高分子担持ルイス酸触媒の最大の特徴は、水のみを反応媒体として使用でき、しかも高い反応活性が得られ、かつ、固体高分子に担持されていることによって回収が極めて容易で、さらに再利用時においても高い反応活性が得られるということにある。

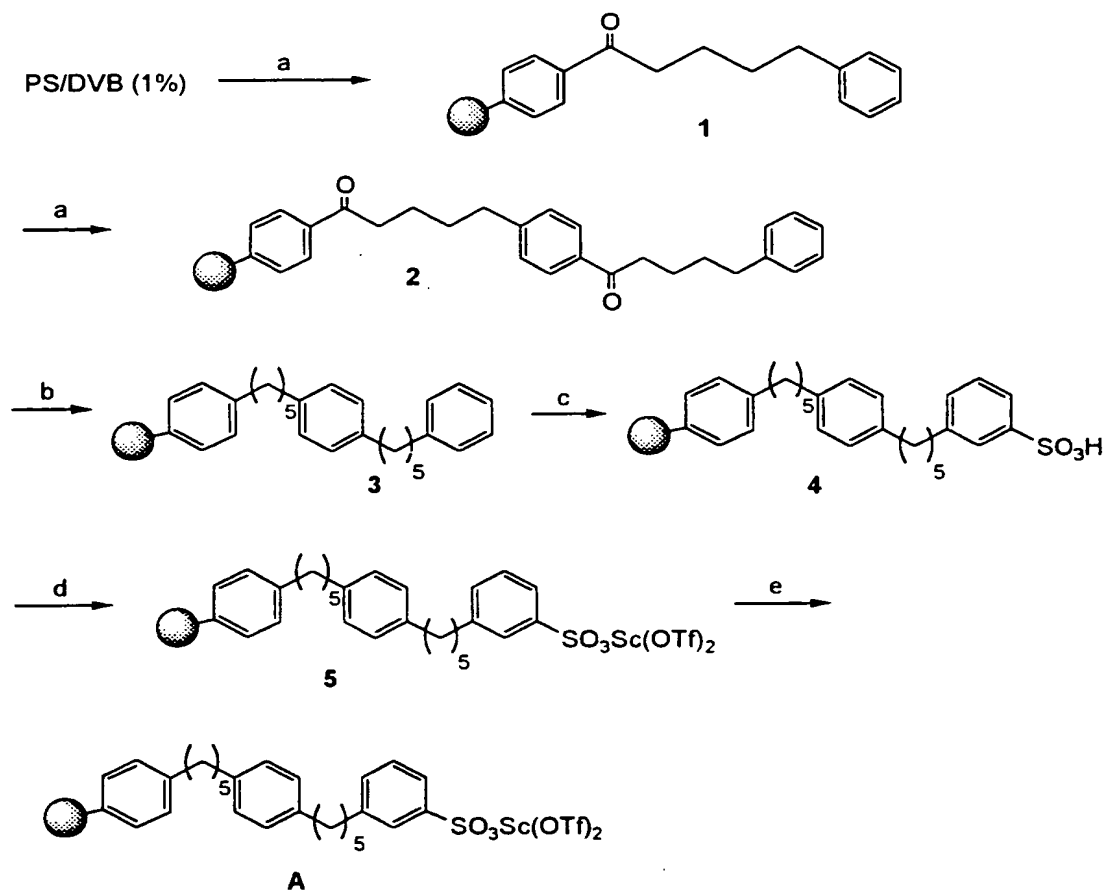
ルイス酸触媒作用としては、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は、たとえばアルキル化反応、アリル化反応、アルドール型反応、ディールスーアルダー反応、ストレッカー型反応等の触媒として有効に使用することができる。いずれの場合も、反応媒体は水もしくは水性媒体であってよい。

そこで以下に実施例を示し、この出願の発明の実施の形態をさらに詳しく説明する。

実施例

<実施例 1>

次の反応式に従って、この発明の高分子担持ルイス酸触媒の一種としての高分子担持スカンジウム触媒（A）を調製した。



すなわち、まず、

(a) 1% DVB (ジビニルベンゼン) により架橋させたポリスチレン (5.0 g) を、 AlCl_3 (3.2 g, 24 mmol) の存在下に、 CS_2 (100 ml) 中において、5-フェニル吉草酸クロリド: $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ (4.7 g, 24 mmol) と、室温で24時間反応させた。

1N HCl (300 ml) を添加し、12時間同温度において攪拌した。その後、濾別し、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O で洗浄し、減圧乾燥してケトン反応生成物 (1) を得た。

化合物 (1) の同定結果を表1に示した。

表 1

^{13}C SR-MAS NMR (CDCl_3); $\delta = 24.1, 31.1, 35.8, 40.6,$
125.7, 128.3, 128.6, 135.1, 142.2, 145.23, 199.8.
IR (neat) 1679 cm^{-1}

次いで、このケトン反応生成物 (1) を、5-フェニル吉草酸クロリド (4.7 g、24 mmol) と、 AlCl_3 (3.2 g、24 mmol) の存在下に、 CS_2 (100 ml) 中において、環流条件下で 24 時間反応させた。室温に冷却後、1 N HCl (300 ml) を添加し、12 時間攪拌した。濾別後に、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄し、減圧乾燥して、ジケトン生成物 (2) を得た。

化合物 (2) の同定結果を表 2 に示した。

表 2

^{13}C SR-MAS NMR (CDCl_3); $\delta = 24.0, 30.6, 31.1, 35.8,$
38.1, 40.4, 125.7, 127.9, 128.3, 134.9, 142.2, 145.2, 199.8.
IR (neat) 1679 cm^{-1}

(b) ジケトン生成物 (2) を、エーテル (100 ml) 中において、環流条件下で 12 時間、 AlCl_3 (6.4 g、48 mmol) - LAH (1.9 g、4.8 mmol) で反応処理した。 0°C に冷却後、1 N HCl (300 ml) を添加し、12 時間攪拌した。濾別後、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF により洗浄し、減圧乾燥して、還元生成物 (3) を得た。

同定結果は次のとおりである。

表 3

^{13}C SR-MAS NMR (CDCl_3); $\delta = 24.8, 29.0, 31.3, 35.5, 35.9,$
40.4, 125.7, 128.2, 139.9, 142.7, 145.5.

(c) 還元生成物 (3) (1.5 g) を、ジクロロメタン (25 ml) 中において、クロロスルホン酸 : ClSO_3H (0.47 g、4.0 mmol) と、 0°C で 12 時間反応させた。次いで、酢酸 (25 ml) を加え、スルホン化反応を停止させた。

反応混合物を濾別後、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄し、減圧乾燥して、スルホン酸生成物 (4) を得た。化合物 (4) は、酸-塩基滴定によって、1.29 mmol/g の担持量であることが確認された。また、同定結果は、IR (neat) 1679 cm^{-1} であった。

(d) スルホン酸生成物 (4) (1.0 g) を、アセトニトリル (10 ml) 中、塩化スカンジウム : $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (370.1 mg) と、環流条件下で 24 時間反応させた。

室温に冷却後、アセトニトリル (10 ml) を添加し、濾別し、アセトニトリルで洗浄した後、減圧乾燥してスカンジウム結合生成物 (5) を得た。

(e) このスカンジウム結合生成物 (5) を、トリフルオロメタンスルホン酸 : TF_3OH (186.7 mg、1.24 mmol) と、ジクロロメタン (10 ml) 中において、室温で 12 時間反応させた。

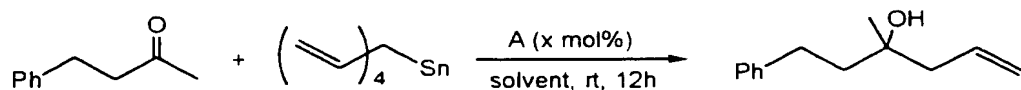
H_2O (10 ml) を添加し、濾別した後、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄して、減圧乾燥し、高分子担持スカンジウム触媒 (A) を得た。

元素分析により、0.6% のスカンジウムが検出確認された。

<実施例 2>

実施例 1 により得られた触媒 (A) を用いて、次の反応式に従って、4-フェニル-2-ブタノンのテトラアリルスズによるアリル

化反応を行った。



反応は、水をはじめとする各種媒体中において、室温で12時間行った。反応では、4-フェニル-2-ブタノン（0.4 mmol）とテトラアシルスズ（0.2 mmol）とが所定量の触媒（A）とともに使用されている。溶媒は3 mlが使用されている。反応の結果を表4に示した。

表 4

条件	溶媒	触媒 (mol %) ^a	収率 (%)
1	H ₂ O	3.2	92 (93 ^b , 90 ^c)
2	H ₂ O	1.6	95 (90 ^d , 92 ^e)
3	H ₂ O	0.8	84
4	CH ₂ Cl ₂	3.2	38
5	CH ₃ CN	3.2	15
6	Benzene	3.2	28
7	EtOH	3.2	20
8	DMF	3.2	trace

* 特記されない限り、化合物 5 (1.29 mmol/g) 使用

^a 化合物 1 中のスカンジウム元素分析より決定

^b 回収後 (2回目) ^c 回収後 (3回目) ^d 化合物 5 (0.52 mmol/g)

^e 化合物 5 (2.46 mmol/g) 使用

水を反応媒体とし、3.2 mol % の高分子担持スカンジウム触媒（A）を用いた反応（条件 1）では、92 % の高い収率でホモアリルアルコール化合物が得られていることがわかる。一方、有機溶媒を用いた反応（条件 4 ~ 8）においては反応収率が低いことがわかる。

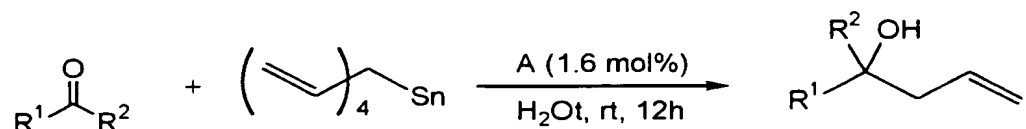
また、条件 1 において、回収後の 2 回目の触媒（A）の使用時

、さらには3回目の使用時においても、それぞれ93%、90%という高い反応収率が得られていることがわかる。なお、触媒(A)の回収は、濾別だけの操作によって極めて容易に行われた。

また、条件2においては、1.6mol%の触媒(A)の使用によって95%の高い収率が得られてもいる。

<実施例3>

実施例2と同様に、各種のアルデヒド化合物およびケトン化合物のアリル化反応を、次の反応式に従い、水媒体中において行った。



反応には、前記触媒(A)を、1.6mol%使用し、室温で、12時間、反応を行なった。

結果を表5に示した。

表5

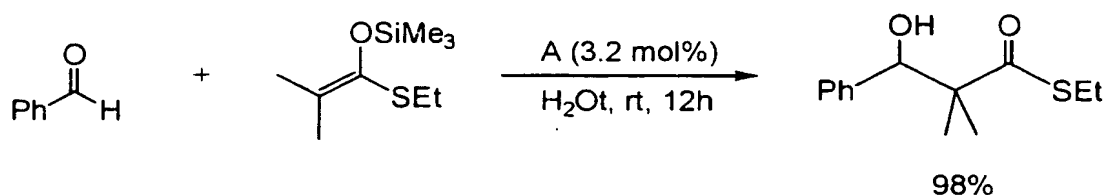
条件	R ¹	R ²	収率 (%)
1	Ph	H	82
2	Ph(CH ₂) ₂	H	quant
3	c-C ₆ H ₁₁	H	72
4	(E)-PhCH=CH	H	99
5	2-pyridyl	H	83
6	PhCO	H ^a	90 ^b
7	Ph(CH ₂) ₂	Me	quant
8	(E)-PhCH=CH	Me	91
9	Ph	CO ₂ Et	90

^a Monohydrate ^b ジアリル化物生成

いずれの場合も高い反応収率が得られていることが分かった。

<実施例 4>

前記の高分子担持スカンジウム触媒（A）を 3.2 mol% 用いて、次の反応式に従い、5 ml の水媒体中で、ベンズアルデヒドと、1-エチルチオ-1-トリメチルシロキシー-2-メチルプロパンの反応を、室温、12 時間で行なった。



その結果、98%という高い反応収率で、対応するアルドール型反応生成物を得た。

触媒（A）の使用量を 1.6 mol%とした場合の収率は 77%であった。

生成物の S-エチル-3-ヒドロキシー-2,2-ジメチル-3-フェニルプロパンチオエートの同定結果は表 6 のとおりであった。

表 6

S-Ethyl 3-hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylpropanethioate

^1H NMR (CDCl_3); δ = 1.05 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.18 (t, 3H, 7.4 Hz), 2.81 (q, 2H, 7.4 Hz), 2.90 (br, 1H), 4.87 (s, 1H), 7.19-7.25 (m, 5H).

^{13}C NMR (CDCl_3); δ = 14.4, 20.0, 23.3, 23.6, 54.3, 78.9, 127.7, 127.8, 139.9, 207.9.

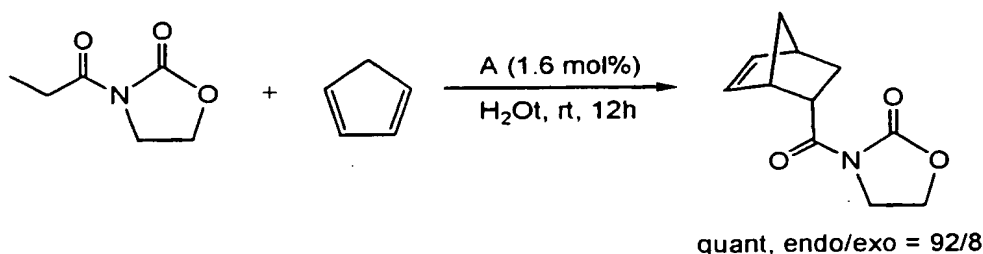
<実施例 5>

実施例 1 と同様の方法によって、スカンジウムをイッテルビウム（Yb）に代えた高分子担持イッテルビウム触媒を調製し、これを実施例 4 と同様の反応に使用した。ほぼ実施例 4 と同様の反応成績

を得ることができた。

<実施例 6>

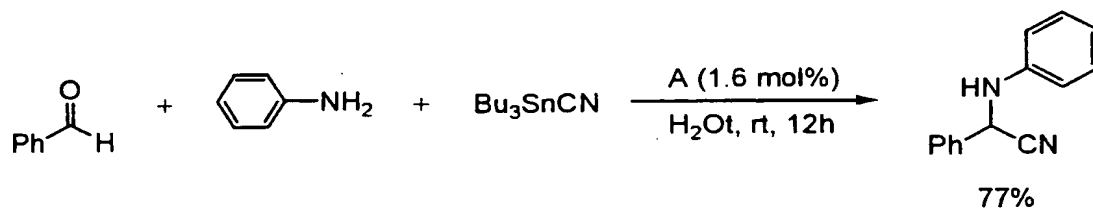
前記の触媒 (A) を 1.6 mol% 用いて、水媒体中において、次の反応式に従って、3-アクロキシ-1,3-オキサゾリジン-2-オンとシクロペンタジエンのディールス-アルダー反応を室温中 12 時間で行った。



反応生成物としての付加体；3-(ビシクロ[2,2,1]ヘプタ-5-エン-2-イル-1,3-オキサゾリジン-2-オンを定量的に得た (endo/exo = 92/8)。

<実施例 7>

前記の触媒 (A) を 1.6 mol% 用いて、水媒体中、次の反応式に従って、ベンズアルデヒド、アニリン、およびトリブチルスズシアニドによるストレッカー(strecker)型反応を行った。反応は、室温で 12 時間行った。



対応する α -アミノニトリル；1-フェニル-1-フェニルアミノニトリルを 77% の反応収率で得た。

同定結果を次の表 7 に示した。

表 7

1-Phenyl-1-phenylaminonitrile

^1H NMR (CDCl_3): δ = 4.20 (d, 1H, J = 9.23 Hz), 5.61 (d, 1H, J = 9.24 Hz), 6.75-6.78 (m, 2H), 6.88-7.00 (m, 2H), 7.22-7.36 (m, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 46.04, 104.5, 114.5, 117.5, 126.7, 127.1, 127.2, 129.5, 136.7, 144.0.

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス酸触媒とこれを用いた有機合成反応方法を提供することができる。

請求の範囲

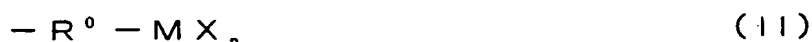
1. 一般式 (I)



(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 SO_3 または SO_4 基を介して高分子膜に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒。

2. 請求項1のルイス酸触媒であって、一般式 (II) ;

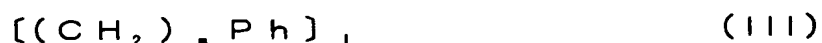


(Mは、多価金属元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示し、 R^0 は、 SO_3 または SO_4 基を示す)

で表わされるルイス酸結合基が、スペーサー分子鎖を介して高分子鎖に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒。

3. スペーサー分子鎖は、炭化水素基である請求項2の高分子担持ルイス酸触媒。

4. スペーサー分子鎖は、一般式 (III) ;



(Phは、フェニル基を示し、m、lは、各々、1以上の整数を示す)

で表わされる請求項3の高分子担持ルイス酸触媒。

5. 高分子鎖は、芳香族付加重合モノマーの付加重合体を主とするものである請求項1ないし4のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒。

媒。

6. 多価元素 (M) は、ランタノイド元素である請求項 1 ないし 5 のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒。

7. 請求項 1 ないし 6 のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒を用いる有機合成反応方法であって、反応を水または水性媒体中において行うことを特徴とする有機合成反応方法。

8. 炭素－炭素結合の形成をともなう請求項 7 の有機合成反応方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J31/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J31/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-24234, A (Osamu KOBAYASHI), 27 January, 1998 (27.01.98) (Family: none)	1-8
A	JP, 9-262479, A (Kuraray Co., Ltd.), 07 October, 1997 (07.10.97) (Family: none)	1-8
A	JP, 11-244705, A (Japan Science & Technology Corp.), 14 September, 1999 (14.09.99) (Family: none)	1-8
A	JP, 10-230166, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 December, 2000 (22.12.00)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07386

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J31/06

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J31/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-24234, A (小林 修) 27.1月.1998 (27.01.98) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-262479, A (株式会社クラレ) 7.10月.1997 (7.10.97) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 11-244705, A (化学事業振興事業団) 14.9月.1999 (14.09.99) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-230166, A (旭化成工業株式会社) 2.9月.1998 (02.09.98) (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
22.12.00

国際調査報告の発送日
16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
繁田 えい子



4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔PCT 18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 00-F009PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/07386	国際出願日 (日.月.年) 23.10.00	優先日 (日.月.年) 17.11.99
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl. 7 B01J31/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl. 7 B01J31/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-24234, A (小林 修) 27.1月.1998 (27.01.98) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-262479, A (株式会社クラレ) 7.10月.1997 (7.10.97) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 11-244705, A (化学事業振興事業団) 14.9月.1999 (14.09.99) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-230166, A (旭化成工業株式会社) 2.9月.1998 (02.09.98) (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22.12.00

国際調査報告の発送日 160101

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
繁田 えい子 印
4G 9342
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)